**10/5**33797 [/FI03/00828

Helsinki 13.1.2004

ETUOIKEUSTODISTUS DOCUMENT PRIORITY

RECEIVED 03 FEB 2004 WHO PCT

Hakija Applicant Outokumpu Oyj

Espoo

Patenttihakemus nro Patent application no 20021992

Tekemispäivä

07.11.2002

Filing date

Kansainvälinen luokka International class

C25C

Keksinnön nimitys Title of invention

"Menetelmä hyvän kontaktipinnan aikaansaamiseksi elektrolyysialtaan virtakiskoon ja virtakisko"

Täten todistetaan, että oheiset asiakirjat ovat tarkkoja jäljennöksiä Patentti- ja rekisterihallitukselle alkuaan annetuista selityksestä, patenttivaatimuksista, tiivistelmästä ja piirustuksista.

This is to certify that the annexed documents are true copies of the description, claims, abstract and drawings originally filed with the Finnish Patent Office.

PRIORITY DOCUMENT SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH

RULE 17.1(a) OR (b)

Market Tenice

Marketta Tehikoski Apulaistarkastaja

Maksu

50

Fee

50 EUR

Maksu perustuu kauppa- ja teollisuusministeriön antamaan asetukseen 1027/2001 Patentti- ja rekisterihallituksen maksullisista suoritteista muutoksineen.

The fee is based on the Decree with amendments of the Ministry of Trade and Industry No. 1027/2001 concerning the chargeable services of the National Board of Patents and Registration of Finland.

Osoite:

Arkadiankatu 6 A P.O.Box 1160

Puhelin: Telephone: + 358 9 6939 500

09 6939 500

09 6939 5328 Telefax: Telefax: + 358 9 6939 5328

FIN-00101 Helsinki, FINLAND

BEST AVAILABLE COPY

## MENETELMÄ HYVÄN KONTAKTIPINNAN AIKAANSAAMISEKSI ELEKTROLYYSIALTAAN VIRTAKISKOON JA VIRTAKISKO

Keksintö kohdistuu menetelmään hyvän kontaktipinnan muodostamiseksi metallien elektrolyysissä käytettävän elektrolyysialtaan virtakiskolle. Virtakiskon kontaktipinta eli pinta, johon altaaseen laskettavan elektrodin kannatustanko tai korva lasketaan, pinnoitetaan hyvin sähköä johtavalla metallilla. Keksintö kohdistuu myös elektrolyysialtaan virtakiskoon, jonka pintaan on muodostettu hyvin sähköä johtava pinnoite.

10

15

Monien metallien kuten kuparin, sinkin ja nikkelin valmistus sisältää elektrolyyttisen vaiheen, jossa tuotettava puhdas metalli saostetaan katodille sähkövirran avulla ja epäpuhtaudet jäävät liuokseen. Elektrolyyttinen talteenotto suoritetaan esimerkiksi rikkihappoa sisältävällä elektrolyytillä täytetyissä elektrolyysialtaissa ja elektrolyyttiin upotetaan vuorotellen sähköäjohtavasta materiaalista valmistettuja elektrodeja; anodeja ja katodeja. Elektrodi riippuu elektrolyysialtaassa kannatustankojen tai korvien varassa, jotka on tuettu altaan reunoille.

Elektrolyysialtaat on kytketty ryhmittäin sarjaan siten, että edellisen altaan anodi on sähköisesti yhdistetty seuraavan altaan katodiin altaiden välisen seinämän päällä olevalla virtakiskolla. Virtakisko on yleensä kuparia tai ainakin kuparilla päällystetty. Rakenteeseen kuuluu tyypillisesti myös virtakiskon päälle tuleva, lovettu eristekisko, joka erottaa edellisen altaan katodin seuraavan altaan anodin virtakiskosta. Elektrodin kannatustangon toinen pää sijaitsee virtakiskon päällä ja toinen yleensä eristekiskon päällä. Tuotettava metalli tuodaan prosessiin joko liukenevina anodeina, niin sanottuina aktiivianodeina (electrorefining) tai metalli on elektrolyytissä liuenneena, jolloin käytettävät anodit ovat liukenemattomia eli passiivisia anodeja (electrowinning).

Virtakiskon geometria voi vaihdella. Yhtenäistä, poikkileikkaukseltaan kolmiomaista virtakiskoa on kuvattu esimerkiksi US-patentissa 3,682,809. Toisissa tapauksissa elektrodien paikoitus altaassa järjestetään virtakiskon muotoilun avulla. Tällainen on esitetty esimerkiksi US-patentissa 4,035,280, jossa elektrodit sijoitetaan virtakiskon reunoistaan viistottuihin uriin.

US-patentissa 6,342,136 on puolestaan kuvattu pituussuunnassa yhtenäinen päävirtakisko, joka on varustettu erikorkuisilla kohoumilla, joiden väliin on sijoitettu eristeprofiili. Katodin kannatustangon toinen pää on sijoitettu päävirtakiskon päälle ja toinen pää asetetaan eristeprofiilin päälle sijoitetun kuparisen potentiaalintasauskiskon päälle. Kun virtakisko on yhtenäinen, elektrodien kannatustangot tai korvat voidaan asettaa haluttuun kohtaan kiskon päälle. Tällöin koko virtakisko voi toimia kontaktipintana kannatustangolle tai korvalle. Jos virtakisko on lovettu tai muuten muotoiltu siten, että elektrodien paikat on määritelty, kiskon kontaktipintana toimivat lovetut tai muotoillut kohdat.

10

15

20

25

30

Kuparisilla virtakiskoilla on kontaktipinnan nopea kuluminen ongelma. Syynä lienee pääosin kuparin hapettuminen oksidikseen ja oksidin korrodoituminen kuparisulfaatiksi elektrolyytin vaikutuksesta. Kontaktipinnalle muodostunut kuparisulfaatti heikentää edelleen virtakiskon sähkönjohtokykyä ja lisäksi kuparisulfaatti liukenee elektrolyyttiin. Hapettuminen saa aikaan jännitehäviön kasvun, sillä kuparioksidin sähkönjohtokyky on huomattavasti heikompi kuin puhtaan kuparin. Lisäksi esimerkiksi sinkkielektrolyysissä virtakiskoista liukeneva kupari nostaa tarpeettomasti katodisinkin kuparitasoa.

Nyt on kehitetty menetelmä, joka kohdistuu hyvän kontaktipinnan aikaansaamiseksi metallien elektrolyysissä käytettävän elektrolyysialtaan virtakiskoon, jossa ainakin kiskon pintaosa on muodostettu kuparista. Kehitetyn menetelmän mukaisesti ainakin virtakiskon se alue, johon elektrodi lasketaan, kontaktipinta, pinnoitetaan hyvin sähköä johtavalla metallilla tai metalliseoksella kuten hopealla tai hopeaseoksella. Kupari ja hopea liitetään

toisiinsa välityskerroksen avulla. Kun virtakiskon kuparipinnalle muodostetun välityskerroksen ja pinnoitemateriaalin välille muodostetaan metallinen liitos, vältytään kontaktipinnan kulumisen tai hapettumisen aiheuttamilta ongelmilta. Keksintö kohdistuu myös menetelmän avulla valmistettuun, metallien elektrolyysin elektrolyysialtaissa käytettävään virtakiskoon, jossa ainakin elektrodien kanssa kontaktiin tulevaan kohtaan, kontaktipintaan, on muodostettu sähköä hyvin johtava kerros. Kun tekstissä puhutaan virtakiskosta, tarkoitetaan sillä myös tekniikan tason kuvauksessa mainittua potentiaalintasauskiskoa.

10

15

20

Keksinnölle on olennaista se, mitä patenttivaatimuksissa esitetään.

On tärkeää, että virtakiskossa oleva kontaktipinta johtaa hyvin sähköä. Hyvin sähköä johtavan metallin kuten hopean tai hopeaseoksen käyttö pinnoitusmateriaalina varmistaa tehokkaan virransyötön virtakiskolta elektrodille. Metallurginen peruste hopean käytölle on siinä, että vaikka se muodostaa oksidia pinnalleen, suhteellisen matalissa lämpötiloissa oksidit eivät enää ole stabiileja, vaan hajoavat takaisin metalliseen muotoon. Em. syystä virtakiskon kontaktipinnalle valmistettuun hopeapinnoitteeseen ei muodostu oksidikalvoja samalla tavalla kuin esimerkiksi kuparin pinnalle. Pinnoitteen avulla voidaan varmistaa, että elektrolyysin sähkötekninen laatutaso säilyy korkealaatuisena myös pitkällä aikavälillä.

25

30

Hopea ei muodosta metallurgista, hyvin tarttuvaa liitosta suoraan kuparin päälle, vaan kuparin pinnalle pitää muodostaa ensin ohut välityskerros, joka edullisesti muodostuu tinasta tai tinavaltaisesta seoksesta. Tekstissä puhutaan tämän jälkeen yksinkertaisuuden vuoksi vain tinasta, mutta sillä tarkoitetaan myös muita, tinavaltaisia seoksia. Tinakerrokset voidaan muodostaa monella tavalla kuten edeltävällä, kuumentamisen kautta tapahtuvalla tinauksella, elektrolyyttisellä pinnoituksella tai varsinaista pinnoitusta edeltävällä termisellä ruiskutuksella suoraan kohteen pintaan. Tinapinta voidaan tämän jälkeen pinnoittaa hopealla. Virtakiskon kuparisen

kontaktipinnan pinnoitus hopealla on edullista suorittaa esimerkiksi termisellä ruiskutustekniikalla tai juotostekniikalla.

Kontaktipintana toimivasta virtakiskon osasta poistetaan hapettumat ennen pinnoitteen muodostamista. Toimenpide on edullista suorittaa myös uusille kiskoille, mutta erityisesti kun menetelmää sovelletaan käytettyjen kiskojen sähkönjohtokyvyn parantamiseen, hapettumien poistaminen on tarpeellista. Poistaminen tapahtuu esimerkiksi hiekkapuhalluksella.

Virtakiskojen pinnoitustapa riippuu jonkin verran kiskon geometriasta. Kun virtakisko tai potentiaalintasauskisko on pituussuunnassa yhtenäinen, pinnoitus muodostetaan koko kiskon pituudelle ja silloin pinnoitus on edullista muodostaa termisen ruiskutustekniikan avulla, vaikka tietenkin myös juotostekniikkaa voidaan käyttää. Jos virtakiskoon on muodostettu lovia tai uria kontaktipinnoiksi elektrodeja varten, ei tietenkään ole kannattavaa pinnoittaa muuta aluetta kuin nämä kontaktipinnat. Näissäkin tapauksissa juotostekniikka on edullinen tapa pinnoitteen muodostamiseksi.

Termistä ruiskutustekniikkaa voidaan käyttää virtakiskon pinnoittamiseksi hopealla, sillä hopean sulamispiste on 960 °C. Pinnoitemateriaalina voidaan myös käyttää AgCu-seosta esimerkiksi langan tai pulverin muodossa. Eutektisen AgCu-seoksen sulamispiste on vielä hopeankin sulamispistettä alhaisempi ja soveltuu siten kontaktipintojen pinnoittamiseen ko. tekniikalla.

20

25

30

Termisistä ruiskutustekniikoista ovat käytännössä ainakin kaasun palamiseen perustuvat tekniikat osoittautuneet käyttökelpoisiksi. Näistä suurnopeusliekkiruiskutus (HVOF = High Velocity Oxy-Fuel) perustuu ruiskutuspistoolin polttokammiossa tapahtuvaan polttokaasun tai nesteen ja hapen jatkuvaan palamiseen korkeassa paineessa ja nopean kaasuvirtauksen synnyttämiseen ruiskutuspistoolin avulla. Pinnoitusmateriaali syötetään jauheen muodossa kantokaasun avulla tavallisimmin aksiaalisesti pistoolin suuttimeen. Suuttimessa jauhepartikkelit kuumenevat ja saavat aikaan hyvin

korkean liikenopeuden (useita satoja m/s) ja ne kohdistetaan pinnoitettavaan kappaleeseen.

Tavallisessa liekkiruiskutuksessa polttokaasun ja hapen seos palaessaan sulattaa lanka- tai jauhemuodossa olevan pinnoitusmateriaalin. Polttokaasuna käytetään yleisimmin asetyleeniä sen erittäin kuuman liekin vuoksi. Pinnoitemateriaalilanka johdetaan paineilmaturbiinin tai sähkömoottorin käyttämän syöttölaitteiston avulla lankasuuttimen läpi. Lankasuuttimen edessä palava kaasuliekki sulattaa langan pään ja sula puhalletaan paineilman avulla metallisumuna pinnoitettavaan kappaleseen. Partikkelinopeus on luokkaa 100 m/s.

Terminen ruiskutustekniikka sulattaa pinnoitemateriaalin ja koska hopeapitoisten pinnoitteiden sulapisaroilla on korkea lämpötila, virtakiskon kontaktipinnan pinnoituksessa syntyy kuparin, tinan ja pinnoitemateriaalin välille metallurginen sidos. Siten liitoksen sähköjohtokyky on hyvä. Metallien liitosmenetelmällä syntyy liitosalueelle hopean, tinan ja kuparin ternäärisen seoksen muodostamaa eutektikumia esimerkiksi lämpötilavälillä 380 – 600 °C. Tarvittaessa voidaan ruiskutuksen jälkeen suorittaa erillinen lämpökäsittely, joka edesauttaa metallurgisen liitoksen syntymistä.

Kun käytetään juotostekniikkaa pinnoitteen muodostamiseksi virtakiskon kontaktipintaan, käsiteltävä pinta puhdistetaan ja siihen muodostetaan tinakerros, joka on edullisesti alle 50 µm. Tämän jälkeen suoritetaan hopeapinnoitteen asennus jonkin sopivan polttimen avulla. Tinakerros sulaa ja kun pinnoitelevy asetetaan sulan tinan päälle, se on helposti asemoitavissa oikeaan paikkaansa.

Keksintö kohdistuu myös elektrolyysialtaassa käytettävään virtakiskoon tai potentiaalintasauskiskoon. Virtakiskon kuparisiin pintoihin on erityisesti niiden kontaktipinnalle, joka tulee kontaktiin elektrodin kannatustangon tai korvan kanssa, muodostettu sähköä hyvin johtava kerros. Sähköä hyvin

30

10

15

20

johtavana metallina tai metalliseoksena käytetään hopeaa, tai hopeaseosta kuten hopeakuparia. Kontaktipinnan pinnoitus on edullisesti suoritettu esimerkiksi juottamalla tai termisellä ruiskutustekniikalla, jolloin kontaktipinnan ja pinnoitteen välille on muodostettu metallurginen liitos. Jos virtakisko on pituussuunnassa yhtenäinen, pinnoitus on edullisesti muodostettu koko virtakiskon matkalle. Jos kiskoon on valmistettu kontaktipinnat elektrodeja varten loveamalla tai urittamalla, vain nämä kontaktipinnat on pinnoitettu keksinnön mukaisesti.

10 Keksinnön mukaista menetelmää kuvataan vielä oheisen esimerkin ja siihen liittyvän kuvan 1 avulla,

joka esittää suhteellisia jännitehäviöitä sekä keksinnön mukaisen elektrolyysialtaan virtakiskossa että vertailukiskoissa.

#### 15 Esimerkki

20

25

Kuparielektrolyysin (electrorefining) kolmessa elektrolyysialtaassa oli kussakin 81 elektrodia, joiden virtakiskoa varten tulevat kontaktipinnat olivat perinteisesti kuparia. Yksi altaista oli varustettu keksinnön mukaisella ratkaisulla, jolloin altaan virtakiskojen kontaktipinta oli pinnoitettu hopealla. Kahdessa muussa altaassa oli normaalit kupariset virtakiskot. Kuvasta 1 nähdään, että hopeapinnoitettujen kiskojen jännitehäviö on selvästi pienempi kuin perinteisten virtakiskojen jännitehäviöt. Jännitehäviö on laskettu elektrodien keskiarvona. Arvoksi 100 on otettu huonoimman altaan virtakiskon jännitehäviö ja toisten altaiden virtakiskojen jännitehäviö on ilmoitettu tämän suhteena.

#### PATENTTIVAATIMUKSET

5

10

20

25

- 1. Menetelmä hyvän kontaktipinnan muodostamiseksi elektrolyysialtaan virtakiskoon metallien elektrolyysissä, jolloin ainakin kiskon pintaosa on muodostettu kuparista ja kontaktipinnan muodostaa alue, johon elektrodi lasketaan, tunnettu siitä, että virtakiskon kupariseen kontaktipintaan muodostetaan välityskerros, jonka jälkeen kontaktipinta pinnoitetaan hyvin sähköä johtavalla metallilla tai metalliseoksella, jolloin pinnoitemateriaali muodostaa kuparin ja välityskerroksen kanssa metallurgisen liitoksen.
- 2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että välityskerros on tinaa tai tinavaltainen seos.
- 3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että hyvin sähköä johtava pinnoitemateriaali on hopeaa.
  - 4. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että hyvin sähköä johtava pinnoitemateriaali on hopea-kupariseosta.
  - 5. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että elektrolyysiallas on virtakiskon lisäksi varustettu potentiaalintasauskiskolla, jonka kupariseen, elektrodin kanssa kontaktiin tulevaan pintaan muodostetaan välityskerros, jonka jälkeen pinta pinnoitetaan hyvin sähköä johtavalla metallilla tai metalliseoksella, jolloin pinnoitemateriaali muodostaa kuparin ja välityskerroksen kanssa metallurgisen liitoksen.
  - Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että virtakisko on pituussuunnassa yhtenäinen, jolloin pinnoitekerros muodostetaan koko virtakiskon matkalle.

- 7. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että virtakiskon kontaktipinnat, joihin elektrodi lasketaan, on muodostettu loveamalla tai urittamalla, jolloin pinnoitekerros muodostetaan virtakiskon lovetuille tai uritetuille alueille.
- 8. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että hyvin sähköä johtava pinnoitekerros muodostetaan juotostekniikalla.
- 9. Jonkin patenttivaatimuksista 1 7 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että hyvin sähköä johtava pinnoitekerros muodostetaan termisellä ruiskutustekniikalla.
- 10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että terminen ruiskutustekniikka perustuu kaasun palamiseen.
  - 11. Patenttivaatimuksen 9 tai 10 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että terminen ruiskutustekniikka on suurnopeusliekkiruiskutus.
  - 12. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että hyvin sähköä johtava pinnoitemateriaali on pulverimuodossa.
- 13. Patenttivaatimuksen 9 tai 10 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että terminen ruiskutustekniikka on liekkiruiskutus.
  - 14. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen 1 –11 tai 13 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että hyvin sähköä johtava pinnoitemateriaali on lankamuodossa.

5

20

15. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että kontaktipinnalle suoritetaan lämpökäsittely pinnoituksen jälkeen.

- 16. Metallien elektrolyysissä käytettäväksi tarkoitettu elektrolyysialtaan 5 virtakisko, jolloin ainakin kiskon pintaosa on muodostettu kuparista ja kontaktipinnan muodostaa alue, johon elektrodi lasketaan, tunnettu siitä, että virtakiskon kontaktipintaan on muodostettu välityskerros, jonka jälkeen kontaktipinta on pinnoitettu hyvin sähköä johtavalla metallilla tai metalliseoksella, jolloin kupari, välityskerros 10 pinnoitusmateriaali ovat muodostaneet metallurgisen liitoksen.
  - 17. Patenttivaatimuksen 16 mukainen virtakisko, tunnettu siitä, että välityskerros on tinaa tai tinavaltaista seosta.
  - 18. Patenttivaatimuksen 16 tai 17 mukainen virtakisko, tunnettu siitä, että hyvin sähköä johtava pinnoitekerros on hopeaa.
- 19. Patenttivaatimuksen 16 tai 17 mukainen virtakisko, tunnettu siitä, että hyvin sähköä johtava pinnoitekerros on hopea-kupariseosta. 20
  - 20. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen 16 19 mukainen virtakisko, tunnettu siitä, että hyvin sähköä johtava pinnoitekerros on muodostettu juotostekniikalla.
  - 21. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen 16 19 mukainen virtakisko, tunnettu siitä, että hyvin sähköä johtava pinnoitekerros on muodostettu termisellä ruiskutustekniikalla.
- 22. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen 16 21 mukainen 30 virtakisko, tunnettu siitä, että virtakisko on pituussuunnassa

15

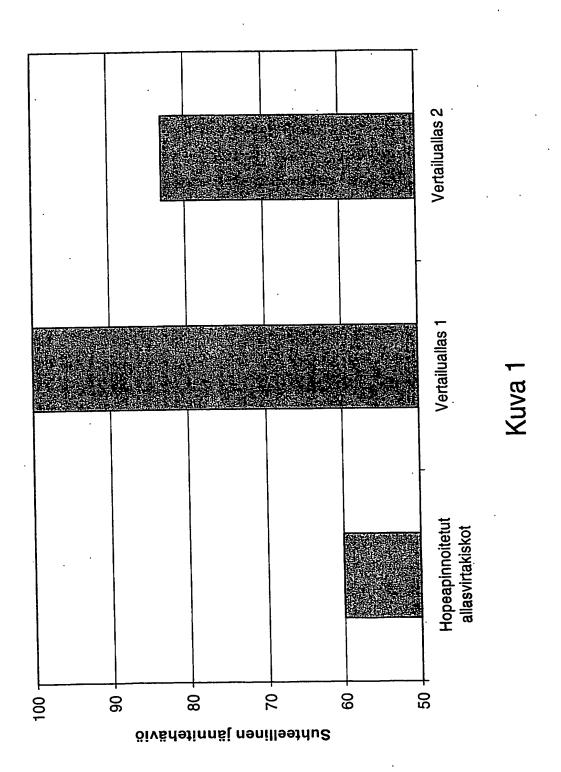
yhtenäinen, jolloin pinnoitekerros on muodostettu koko virtakiskon matkalle.

- 23. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen 16 21 mukainen virtakisko, tunnettu siitä, että virtakiskon kontaktipinnat, joihin elektrodi lasketaan, on valmistettu loveamalla tai urittamalla, jolloin pinnoitekerros on muodostettu virtakiskon lovetuille tai uritetuille alueille.
- 24. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen 16 21 mukainen virtakisko, **tunnettu** siitä, että kisko on potentiaalintasauskisko.

11 L5

#### TIIVISTELMÄ

Keksintö kohdistuu menetelmään hyvän kontaktipinnan muodostamiseksi metallien elektrolyysissä käytettävän elektrolyysialtaan virtakiskolle. Virtakiskon kontaktipinta eli pinta, johon altaaseen laskettavan elektrodin kannatustanko tai korva lasketaan, pinnoitetaan hyvin sähköä johtavalla metallilla. Keksintö kohdistuu myös elektrolyysialtaan virtakiskoon, jonka pintaan on muodostettu hyvin sähköä johtava pinnoite.



# This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

#### **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

□ BLACK BORDERS
□ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
□ FADED TEXT OR DRAWING
□ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
□ SKEWED/SLANTED IMAGES
□ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
□ GRAY SCALE DOCUMENTS
□ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
□ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

### IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

☐ OTHER:

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.